УДК 661.48.546.16

СИНТЕЗ ВЫСОКОЧИСТОГО ПОРОШКА МОЛИБДЕНА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ИЗ ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

В.А. Карелин, С.В. Ковалев

Северский государственный технологический институт
E-mail: karelin@seversk.tomsknet.ru

Предложен принципиально новый фторидный способ синтеза высокочистых металлических порошков молибдена и рения из природных сульфидных концентратов. В завершающей стадии технологического процесса впервые использован электролитический метод разложения высших фторидов молибдена и рения в низкоплавкой эвтектике фторидных солей щелочных металлов. Использование этого способа в промышленной практике позволит исключить загрязнение окружающей среды вредными химическими веществами и получить дешевые высокочистые металлические порошки молибдена и рения.

Процесс восстановления гексафторида молибдена (MoF_6) водородом в настоящее время получил широкое распространение благодаря перспективе получения плотных слоев молибдена высокой чистоты и практически неограниченной толщины [1–5]. Возможность проведения процесса восстановления MoF_6 в непрерывно проходящем газовом потоке при атмосферном давлении с использованием металлических конструкционных материалов привела к значительному упрощению аппаратурного оформления процессов. На современном этапе развития фторидной технологии процессы восстановления MoF_6 интенсивно разрабатываются в следующих направлениях:

– получение молибдена высокой чистоты;
– формирование заготовок и изделий разнообразной формы, которые практически невозможно изготовить существующими методами;
– нанесение покрытий различного назначения;
– получение молибденовых порошков с уникальными свойствами.

Взаимодействие газообразного MoF_6 с водородом описывается суммарным уравнением реакции:

$$MoF_{6(г)} + 3H_{2(г)} = Mo_{(тв)} + 6HF_{(г)}. \qquad (*)$$

Прогрессивность указанного процесса становится очевидной в связи с созданием замкнутой технологической схемы, в которой металлические отходы молибдена подвергаются фторированию элементным фтором. Образовавшийся фторид восстанавливается водородом с получением полуфабриката, а выделяющийся фтороводород подвергается электролизу в расплаве трифторида калия с получением фтора и водорода. Кроме того, из газовой фазы MoF_6 с водородом можно формировать заготовки или изделия разнообразной формы, которые трудно, а подчас невозможно изготовить другими известными методами. Из газовой фазы наносят покрытия из молибдена или его сплавов различного назначения.

Однако водородному способу получения молибдена из его гексафторида присущи существенные недостатки. В первую очередь это то, что гомогенного протекания реакции (*) не наблюдается вплоть до 900 °С при осаждении на внутренней поверхности обогреваемой трубки и до 1200 °С при осаждении на наружной поверхности подложки в объеме реактора. Гомогенное протекание рассматриваемой реакции в объеме реактора происходит лишь при температуре более 1400 °С. Проведение восстановления MoF_6 водородом при столь высоких температурах связано с заметной коррозией материала реактора во фтористоводородной среде. Кроме того, при осуществлении этого процесса наблюдается низкий прямой выход молибдена из сильно разбавленного водородом газового потока MoF_6 и низкая производительность реактора.

Восстановление водородом триоксида молибдена (MoO_3) по реакции:

$$MoO_{3(тв)} + 3H_{2(г)} = Mo_{(тв)} + 3H_2O_{(г)}$$

связано с многостадийной очисткой природного молибденита от примесей. В результате трехступенчатого восстановления MoO_3 при 450...1100 °С получается металлический порошок молибдена, содержащий 0,25...0,30 мас. % кислорода, что является заметным недостатком этого метода.

Нами проведены исследования по получению высокочистого металлического порошка молибдена электролизом из фторидных расплавов [6, 7]. В основе метода лежит процесс разложения октафтормолибдата калия (K_2MoF_8), образующегося при растворении гексафторида молибдена, в расплаве низкоплавкой эвтектики фторидных солей щелочных металлов по реакции:

$$MoF_{6(г)} + 2KF_{(ж)} = K_2MoF_{8(ж)}.$$

С большинством фторидов металлов I и II групп периодической системы MoF_6 может образовывать комплексные соединения [8]. Однако скорость реакций этих фторидов с MoF_6 низкая. Наибольшая скорость взаимодействия с MoF_6 характерна для KF, который можно использовать как один из основных компонентов эвтектики фторидных солей [9].

Для изучения устойчивости K_2MoF_8 проведены термогравиметрические исследования в температурном диапазоне 420...970 K [10]. На термограммах разложения K_2MoF_8 обнаружено два эндоэффекта: при 823 K происходит твердофазное превращение этой соли, а при 963 K – плавление эвтектической смеси KF-K_2MoF_8. Анализируя полученные данные можно сделать вывод о том, что K_2MoF_8 при температуре ниже 823 K обладает достаточной устойчивостью и может быть использован для электролитического получения порошка молибдена из фторидных расплавов.

Для определения условий электролитического получения молибденового порошка исследованы тройные эвтектические смеси фторидных солей LiF-KF-NaF и рекомендована для практического использования эвтектика состава 0,5M LiF – 0,39M KF – 0,11M NaF. Она имеет температуру плавления 472 °С и наибольшую в данных условиях электропроводность по сравнению с эвтектиками на основе хлоридных солей [11].

Для проведения экспериментов по осуществлению процесса электролитического разложения K_2MoF_8 с получением на катоде металлического порошка молибдена, а на аноде элементного фтора по реакциям:

$$MoF_6 = Mo^{+6} + 6F^-$$
$$K_2MoF_8 = 2K^+ + MoF_8^{2-}$$
$$MoF_8^{2-} = Mo^{6+} + 8F^-$$
$$\text{на катоде } Mo^{6+} + 6e \rightarrow Mo^0$$
$$\text{на аноде } 6F^{1-} - 6e \rightarrow 3F_2^0,$$

разработана опытная электролитическая установка, схема которой приведена на рис. 1.

Установка (рис. 1) состоит из:

– герметичного электролизера из стали 12Х18Н10Т. Фланцы корпуса и крышки охлаждаются проточной водой, уплотнение осуществляется с помощью вакуумной резины. В качестве материала анода (тигель) и стержневого катода использован высокочистый графит марки АРВУ. Для разбавления до концентрации 10...15 об. % выделяющегося на аноде элементного фтора и охлаждения осадка молибдена на катоде после поднятия его над расплавом эвтектики из фторидных солей электролита, в корпус электролизера подают инертный газ (аргон);
– адсорбера для поглощения выделяющегося на аноде элементного фтора, заполненного химическим поглотителем известковым (ХП-И) или другим твердым сорбентом;
– электрической печи для расплавления эвтектики фторидных солей (LiF-KF-NaF) и поддержания заданной температуры электролита при электролизе;
– вакуумного насоса для удаления воздуха и влаги после герметизации системы;
– баллона объемом 1 л с вентилем тонкой регулировки для подачи расходуемого газа – MoF_6. Для определения количества подаваемого газа баллон установлен на электронные весы;
– баллона объемом 40 л с инертным газом для продувки системы перед началом процесса и после его окончания;
– выпрямителя.

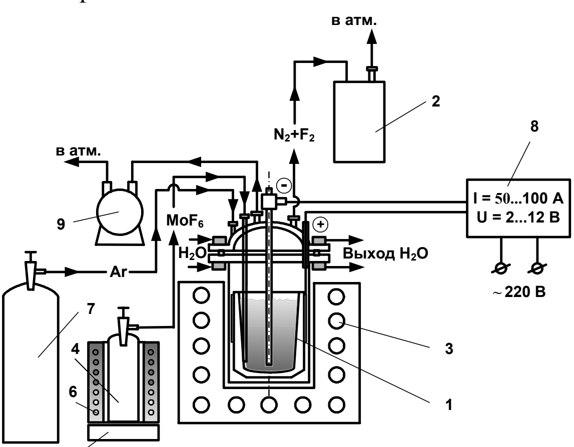


Рис. 1. *Схема установки электролитического получения металлического молибдена: 1) электролизер; 2) абсорбер с ХП-И для поглощения F2; 3) электрическая печь; 4) баллон с MoF6; 5) весы; 6) нагреватель; 7) баллон с инертным газом (Ar); 8) выпрямитель; 9) вакуумный насос*

Электролизер, абсорбер и вакуумный устанавливаются в вытяжном шкафу.

Электролизер имеет следующие технические характеристики:

– производительность до 50 г/ч по молибдениту;
– объем муфеля – 1,35 л;
– сила постоянного тока – до 100 А;
– напряжение на рабочих электродах – 2...12 В;
– температура электролита – 500...550 °С;
– насыщение расплава эвтектики – 6...10 мас. % по MoF_6;

– рабочая поверхность анода – 0,0587; катода – 0,0118 м^2;
– плотность тока анодная – 0,085...0,13; катодная – 0,42...0,63 А/см^2.

Собранный и загруженный эвтектической смесью фторидных солей электролизер после предварительного вакуумирования заполняли аргоном, нагревали до температуры расплавления солей (472 °C) и через солевой расплав из баллона – 4 барботировали MoF_6 до концентрации ~ 8 мас. %. Для того, чтобы не происходило забивания выходной части трубки образующимся в расплаве K_2MoF_8, исходный MoF_6 предварительно подогревали до 150...200 °C. Затем трубку для подачи MoF_6 поднимали над расплавом фторидных солей, предварительно ослабив уплотнение в крышке электролизера. Электролизер охлаждали, и барботажную трубку заменяли на графитовый катод.

Для разогревания расплава электролита включали электрическую печь – 3 и опускали графитовый катод во фторидный электролит. Для проведения процесса электролиза на графитовые катод (стержень) и анод (тигель) подавали постоянный ток, величину которого варьировали в пределах 50...100 А, а напряжение – в пределах 2...12 В. В ходе процесса электролиза на графитовом катоде происходило образование осадка (порошка молибдена в расплаве фторидных солей), а на аноде – элементного фтора, который выводился из электролизера и поглощался в абсорбере – 2 на химическом поглотителе известковом ХП-И (смесь 96 % $Ca(OH)_2$ и 4 % NaOH). Для того, чтобы при поглощении фтора не происходило заплавления поглотителя из-за его разогревания, элементный фтор разбавляли азотом до концентрации 10...15 об. %. Количество подаваемого азота предварительно рассчитывали, исходя из количества фтора, выделяющегося в процессе электролиза.

После окончания процесса электролиза катод с выделившимся осадком, состоящим из порошка молибдена в расплаве фторидных солей, поднимали над расплавом электролита, электролизер охлаждали и перед его разгерметизацией продували инертным газом (аргоном) из баллона – 6.

Образовавшийся осадок измельчали механическим способом и отмывали от фторидных солей раствором гидрокарбоната аммония (NH_4HCO_3) при pH 8...9. При этом фториды Li, Na и K превращаются в соответствующие гидрокарбонаты по реакции:

$$LiF(NaF,KF)+NH_4HCO_3=Li(Na,K)HCO_3+NH_4F.$$

Эти соединения хорошо растворимы в воде – их растворимости при 25 °C составляют для: $LiHCO_3$ – 75,9 [12], $NaHCO_3$ – 104,2 и $KHCO_3$ – 365,7 г/л [13]. Поэтому в процессе отмывки молибденового порошка от фторидов Li, Na и K они переходят в растворимые соли, которые при фильтрации можно легко отделить от частиц молибдена. Незначительное количество неразложившегося K_2MoF_8 при растворении в NH_4HCO_3 также переходит в хорошо растворимый в воде (287,3 г/л при 25 °C) [14] октафтормолибдат аммония:

$$K_2MoF_8+NH_4HCO_3=(NH_4)_2MoF_8+2KHCO_3.$$

Для удаления частиц углерода, находящихся в электролитическом порошке молибдена, проводили флотационную отмывку в смеси эмульгатор:дизельное топливо в соотношении 1:3.

Окончательную отмывку проводили в ацетоне и этаноле.

На рис. 2 показано влияние катодной плотности тока на выход молибдена по току в катодный продукт. Видно, что при плотности тока выше 0,4 А/см^2 выход молибдена по току превышает 90 % и при дальнейшем увеличении его плотности практически не меняется.

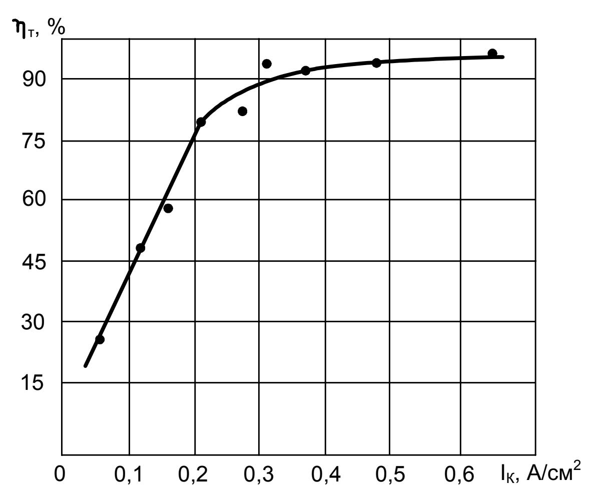


Рис. 2. *Влияние катодной плотности тока ($I_к$) на выход молибдена по току ($\eta_т$, %)*

Содержание молибдена в катодном продукте при электролизе MoF_6 во фторидном солевом расплаве составило 4...8 мас. %. Оптимальный выход Mo по току – $\eta_т$~90...95 %.

В табл. 1 представлены экспериментальные результаты по электролизу молибдена во фторидном электролите LiF-KF-NaF-MoF_6.

Таблица 1. *Экспериментальные результаты по электролизу молибдена во фторидном электролите*

Масса исходного электролита, г	Переработано, г		Получено Mo, г	$\eta_т$, %
	MoF_6	Mo с MoF_6		
1250	100	45,7	45,0	98,5
1875	150	68,6	66,3	96,7
1250	100	45,7	45,0	98,5
1875	150	68,6	66,3	96,7
1625	130	59,4	55,5	93,4
1250	100	45,7	45,0	98,5

Условия электролиза:

– Состав электролита, мас. %: LiF(43,5)-KF(47,1)-NaF(1,4)-MoF_6(8,0);
– Параметры: $I_а$=0,09...0,13 А/см^2, t=500...550 °C, τ=6 ч.

Определение примесей в молибденовом порошке, полученном электролитическим методом в эв-

тектике фторидных солей (LiF-KF-NaF), проводили атомно-эмиссионным спектральным методом анализа. Результаты определения приведены в табл. 2.

Таблица 2. *Химический состав электролитического молибденового порошка*

Элемент	Содержание, мас. %
Mo	основа
Ni	0,17
Cu	$6 \cdot 10^{-2}$
Mg	$3 \cdot 10^{-2}$
Fe	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Nb	$1,2 \cdot 10^{-2}$
W	$< 1 \cdot 10^{-2}$
Zn	$9 \cdot 10^{-3}$
Li,Na,K	$5 \cdot 10^{-3}$
Cr	$3 \cdot 10^{-3}$
Ti	$2 \cdot 10^{-3}$
Co	$1 \cdot 10^{-3}$
Sn	$1 \cdot 10^{-3}$
Mn	$< 1 \cdot 10^{-4}$
Ca, Si	$< 5 \cdot 10^{-3}$
Al, Mg, Pb, Zr	$1 \cdot 10^{-3}$

Опытная электролитическая установка может использоваться для получения других высокочистых металлических порошков металлов из их высших фторидов (W, Re, V, Pt, Pd, Rh, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, металлы редкоземельной группы, U, Np и др.).

В результате выполнения процесса:

– исследован электролитический способ получения порошкообразного молибдена во фторидных солевых расплавах;
– установлено, что при растворении MoF_6 во фторидной эвтектике солей щелочных металлов LiF-KF-NaF образуется комплексная соль – K_2MoF_8;
– при электролизе K_2MoF_8 на графитовом катоде образуется порошок молибдена, находящийся в смеси с фторидной эвтектикой;
– при оптимальных условиях проведения электролиза гексафторида молибдена во фторидном солевом расплаве (температура – 450...500 °С; напряжение – 2...12 В; плотность тока – анодная – 0,085...0,13; катодная – 0,42...0,63 А/см^2) выход молибдена по веществу в катодный продукт достигает 93,4...98,5 мас. %, что намного выше, чем при водородном восстановлении MoO_3 или MoF_6;
– содержание примесей в порошке после отмывки от фторидной эвтектики не превышает 0,1 %, что говорит о перспективности электролитического метода получения металлического молибдена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Ю.М., Столяров В.И. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. – М.: Металлургия, 1981. – 184 с.
2. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. Металлургия редких металлов. – М.: Металлургия, 1981. – 607 с.
3. Зеликман А.Н. Молибден. – М.: Металлургия, 1970. – 440 с.
4. Сонгина О.А. Редкие металлы. – М.: Металлургия, 1964. – 568 с.
5. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 3 / Под ред. К.А. Большакова. – М.: Высшая школа, 1976. – 319 с.
6. Karelin V.A., Shilkin A.S. Fluoride method of processing molybdenite concentrate // The sixth Intern. Scientific and Practical Conf. of Students, Post-graduates and Young Scientists. – Tomsk, 2000. – P. 138–140.
7. Карелин В.А., Петракова О.Г., Ковалев С.В. Фторидная технология переработки молибденитовых концентратов // Технология и автоматизация атомной энергетики. Сб. докл. отрасл. науч.-техн. конф. – Северск, 2003. – С. 29–32.
8. Deamore D.L. Thermal decomposition studies of some inorganic fluorides // J. Amer. Chem. Soc. – 1960. – V. 20. – № 12. – P. 4610–4611.
9. Deamore D.L., Machin J.S., Allen A.W. Stability of inorganic fluorine-bearing compounds. Complex fluorides // J. Amer. Ceram. Soc. – 1962. – V. 45. – № 3. – P. 120–122.
10. Опаловский А.А., Федоров В.Е., Федотова Т.Д. Кинетика разложения и термическая устойчивость комплексных фторидов. – М.: Изд-во АН СССР, 1970. – 195 с.
11. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
12. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 1 / Под ред. К.А. Большакова. – М.: Высшая школа, 1976. – 368 с.
13. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
14. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В. Свойства неорганических соединений. Справочник. – Л.: Химия, 1983. – 392 с.